

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-296358**

(43)Date of publication of application : **27.12.1986**

(51)Int.CI.

G03G 5/07

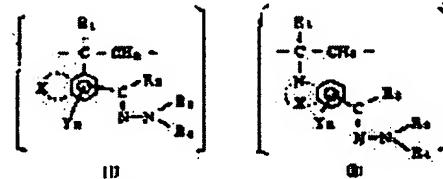
(21)Application number : **60-137686** (71)Applicant : **TOSHIBA CORP**

(22)Date of filing : **26.06.1985** (72)Inventor : **SUGIYAMA MASAMI  
NAKAJIMA YUKO**

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the photosensitivity, stability to light, heat and ozone, durability, electrostatic charging characteristics and residual potential characteristics by forming a photosensitive layer contg. a vinyl polymer having specified structural units in the principal chain.



CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. a vinyl polymer having structural units represented by formula I or II in the principal chain is formed to obtain an electrophotographic sensitive body. This sensitive body may be a sensitive body contg. a charge generating material added to a charge-transfer complex, a sensitive body contg. a resin-dye eutectic complex and an org. photoconductive material as the principal components or a separated function type sensitive body consisting of a charge generating layer and a charge transferring layer. The sensitive body has small exposure by which the surface potential attenuates to half its initial value and has superior photosensitivity characteristics as well as a low rate of dark attenuation, large electrostatic charging capacity and superior electrostatic charging characteristics.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



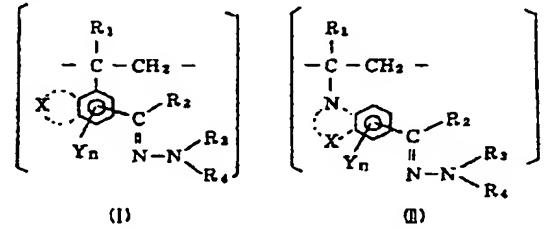
スを別個の物質でおこなう方法は、感光体に用いる材料の選択範囲が広がり、得られた感光体の感度および受容電位等の電子写真特性がすぐれ、かつ感光体製造に際し、被膜物性等が優れた感光体を製造することができるという利点を有する。

従来、この方法を用いた感光体としては、導電性支持体上に電荷発生物質として無定形セレンから成る電荷発生層を設け、その上にポリビニルカルバゾールからなる電荷輸送層を設けた感光体がよく知られている。

しかし、電荷輸送層に用いるポリビニルカルバゾールは可視性に欠けるため形成された層の被膜は固く、もろく、かつひび割れや剥離が発生の現象を起こしやすく、感光体としての耐久性が劣るという欠点がある。そこでポリビニルカルバゾールの可視性を増すために可塑剤と共に用いる方法が提案されている。しかしこの方法は、電荷輸送層の残留電荷が増加し、直後にカブリを生じしめる等の電子写真特性が低下するという大きな欠点を有している。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、下記一般式(I)または(II)



(ただし、式中R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わし；R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一でもあるいは異なる基を表わし；Xは置換または非置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基あるいは水素原子を表わすが、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は同一環系を形成してもよく；Yは水素原子、ヘロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基または置換もしくは非置換のアミノ基を表わし；

また、電荷輸送物質として低分子量の有機化合物を用いることが提案されている。この低分子量の有機化合物の中には、例えば2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールのように、比較的優れた電子写真特性を有するものがあるが一般に被膜形成能がないため、被膜形成能を有する高分子結合剤と併用して電荷輸送層を形成せしめている。しかしこれらの低分子量の有機化合物は電子写真特性が優れているものであつても一般に高分子結合剤との相溶性が悪く、電荷輸送層として被膜を形成せしめた時、晶出しやすく、かつ熱安定性が劣るという欠点がある。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、上記した従来の電子写真感光体の欠点を解消し、光感度が優れ、光、熱、オゾンに対する安定性が高く、耐久性に富み、導電性・残留電位特性が優れていると共に、繰返し使用による諸特性の低下が小さい電子写真感光体の提供を目的とする。

(I) または (II) である。)

で示される構造単位を主鎖中に有するビニル基合体を含有する感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

本発明で言う電子写真感光体とは、導電性支持体の上に单一の光導電層を設けた単層型感光体、あるいは電荷発生層及び電荷輸送層とからなる機能分離型感光体等の電子写真感光体である。

一般式(I)または(II)で示される構造単位を主鎖中に有するビニル基合体（以下、特に断わらない限り単に「ビニル基合体」と言う）からなる感光層を有する電子写真感光体を適用できる好ましいタイプとしては、(1)樹脂マトリックスに顔料又は染料を分散した感光体、(2)電荷移動顕体からなる感光体、(3)有機導電体に増感の目的で染料等を添加した感光体、(4)電荷移動顕体中に無機又は有機の電荷発生材料を添加した感光体、(5)樹脂と染料とからなる共晶顕体と有機導電材料を主成分とする感光体、(6)電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離した感光体などがあげられる。この中で(4)～(6)の

感光体がより好ましい。(6)において上式で示されるヒドラゾン化合物を電荷輸送層に含有させた場合、導電性、遮光性が特に良好であるため、本発明を適用するに当つて、(6)の導能分離型感光体が最も適している。以下、導能分離型感光体に本発明を適用した場合について述べる。

導能分離型電子写真感光体は、少なくとも導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とから成る3層構造であり、導電性支持体の上に電荷発生層又は電荷輸送層が順次積層されている。導電性支持体への電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は格別限定されるものではないが、感光体の物理的強度を高めるという点からすると、導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とをこの順序で接觸した構造のものが好ましい。

本発明において使用される導電性支持体は、通常、電子写真感光体の導電性支持体として使用されているものであれば何であつてもよく、格別制限されるものではない。このような支持体としては、例えば、真ちゅう、アルミニウム、金、銀等

モノアゾ色素及びジスアゾ色素等のアゾ系色素；ペニレン酸無水物及びペニレン酸イミド等のペニレン系顔料；インジゴイド染料；キナクリドン顔料；アントラキノン顔料及びビレンキノン顔料等の多環キノン顔料；シアニン色素；ヤサンテン染料；ポリ- $N$ -ビニルカルバゾール等の電子供与性物質とトリニトロフルオレノン等の電子受容性物質とから成る電荷移動顔料；並びにピリリウム塩染料とポリカーボネート樹脂とから成る共晶錯体等を基げることができる。

電荷発生層の形成方法としては、使用する電荷発生物質の種類によつても異なつてくるが、例えば、スピンドルティング法、引上げ法、ローラ塗布法、ドクターブレード塗布法など各種の塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法、グロー放電を利用した例えばプラズマCVD法から適宜に選択して適用することができる。

このとき形成すべき電荷発生層の厚みは、電子写真感光体として要求される導電特性により適宜決定されるが、通常は0.1～5μm程度である。

の金属材料；前記金属の表面がプラスチックの薄膜で被覆されたもの；金属被覆紙、金属被覆プラスチックシート或いはヨウ化アルミニウム、ヨウ化銀、酸化クロム又は酸化スマグの導電層で被覆されたガラス等を基げることができる。これらは、適当な厚さ、硬さ及び屈曲性を有する円筒状シート押板として使用され、支持体自身が導電性を有するか、又はその表面が導電性を有し、堆积して十分な強度を有しているものであることが好ましい。

このような導電性支持体の上に、後述する電荷発生層又は電荷輸送層を形成する。

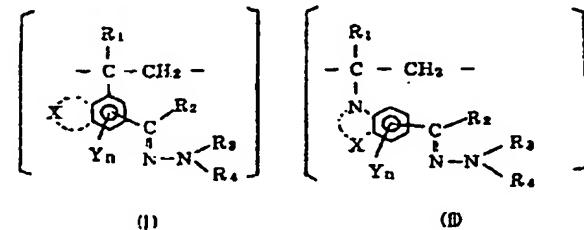
電荷発生層を構成する物質としては、光を吸収して高い効率で電荷(キャリア)を発生する電荷発生物質であれば、どのような物質でも使用することができる。

このような電荷発生物質としては、例えば、セレン及びセレン合金；CdS, CdSe, CdSSe, ZnO及びZnS等の無機光導電体；金属フタロシアニン及び無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；

とが好ましい。

なお、導電性支持体の上に電荷発生層を形成する際に、必要に応じて、導電性支持体と電荷発生層との間に接着層を形成してもよい。接着層の物質としてはカゼイン等従来よく使用されている物質を適用することができ、その厚みは0.1～10μm、好ましくは0.5～2μm程度である。

電荷輸送層を構成する物質としては、下記一般式(I)または(II)



(ただし、式中R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わし；R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一でもあるいは異なる基を表わしてもよく、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基、アラルキ

ル基、アリール基または複素環基あるいは水素原子を表わすが、 $R_1$ 、 $R_2$ は同一環系を形成してもよく； $X$ は置換または非置換の複素環を構成する原子団を表わし； $Y$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基または置換もしくは非置換のアミノ基を表わし； $n$ は1または2である。)

で示される構造単位を主鎖中に有するビニル複合体を使用することができる。

一般式(I)または(II)で示される構造単位における $R_1$ の炭素数1～3のアルキル基とは、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

$R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェニル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フ

ノリジン基、アクリジン基、フェナントリジン基、ベンゾキノリジン基、ナフトキノリジン基、ビラン基、ベンゾビラン基、テアビラン基、ビリダジン基、ビリミジン基、ビラジン基、オキサジン基、ベンゾオキサジン基、テアジン基、ベンゾテアジン基、フェノテアジン基、ジオキサン基、トリアジン基、オキサジアジン基、テアジアジン基、テトラジン基、ベンゾフラン基、テアゾール基、ベンゾテアゾール基、ナフトテアゾール基、セレナゾール基、ベンゾセレナゾール基、ナフトセレナゾール基等を挙げることができる。

又、 $Y$ の炭素数1～3のアルキル基とは、メチル基、エチル基、またはプロピル基であり、炭素数1～3のアルコキシ基とは、メトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基である。

$R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_4$ のアルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基、 $X$ の複素環を構成する原子団あるいは $Y$ のアミノ基の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のア

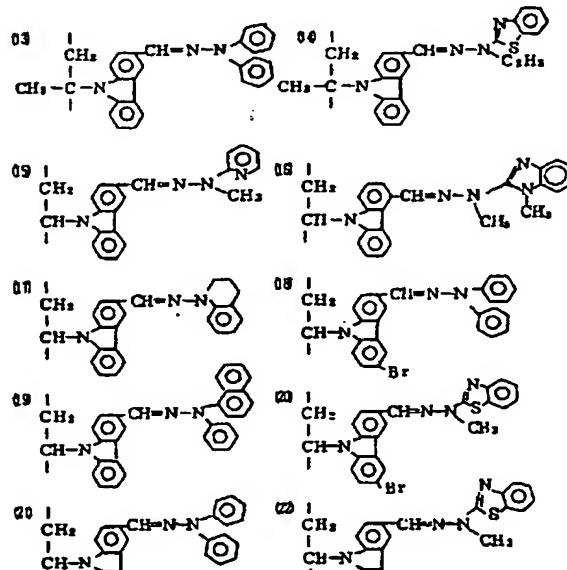
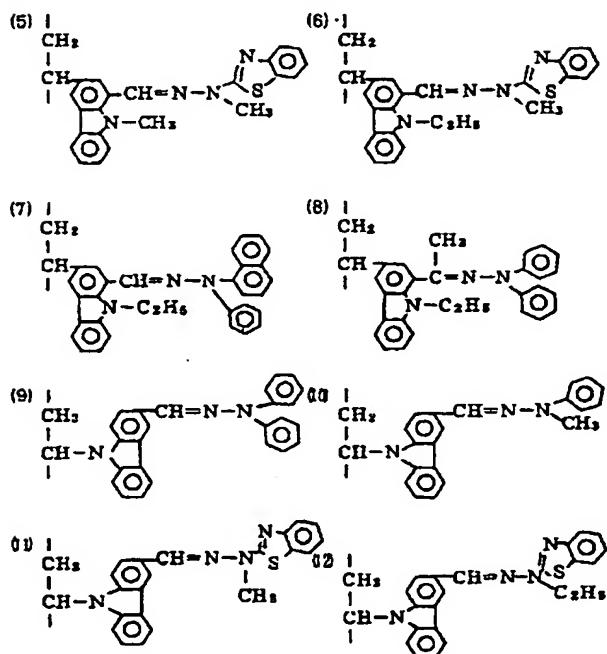
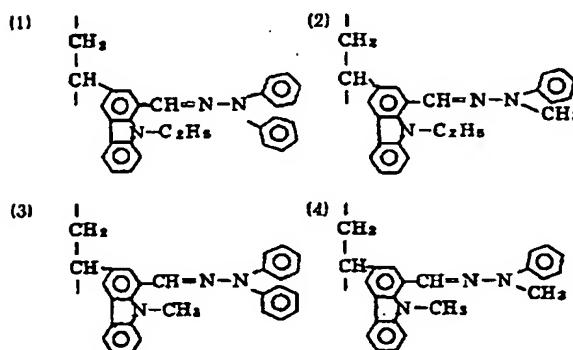
エニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基、テトラリン基、アズレン基、ビフェニレン基、アセナフチレン基、アセナフテン基、フルオレン基、フルオランテン基、トリフェニレン基、ビレン基、クリセン基、ナフタセン基、ビセン基、ペリレン基、ベンゾビレン基、ルビセン基、コロネン基、オバレン基等を挙げることができる。複素環としては、ビロール環基、インドール環基、インドリン基、イソインドール環基、カルバゾール環基、フラン環基、ベンゾフラン環基、チオフエン基、ビラゾール環基、ビラゾリン環基、ベンゾビラゾール環基、イミダゾール環基、イミダゾリン環基、ベンゾイミダゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、ナフトオキサゾール環基、オキサゾリン環基、チアゾール環基、チアゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、トリアゾール環基、ベンゾトリアゾール環基、オキサグアゾール環基、チアグアゾール環基、ベンゾオキサグアゾール環基、ベンゾチアグアール環基、ナトラゾール環基、ビリジン環基、キ

ルキル基；メテレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；塩素、臭素等のハロゲン原子；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ニテルアチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；エチルフニニルアミノ基等のアルキルアリールアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；ニトロ基；シアノ基；アミノ基；ヒドロキシル基；メチルエチル基、ニチルニステル基、フニニルニステル基等のエステル基；フェニルアミド基、ジメトキシフェニルアミド基等のアミド基；ジ置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルアチルアミノ基、ジアミルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアラルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基等のジアリールアミノ基）やアルコキシ基

(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、アトキシ基)やアリールオキシ基(例えばフェノキシ基、ナフトキシ基)やアルキル基やニトロ基やシアノ基やヒドロキシ基やアセチル基やハロゲンにより置換されてもよいフェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基、テトラリン基、アメレン基、ビフェニレン基、アセナフチレン基、アセナフテン基、フルオレン基、フルオランテン基、トリフェニレン基、ビレン基、クリセン基、ナフタセン基、ビセン基、ペリレン基、ベンゾピレン基、ルビセン基、コロネン基、オペレン基等のアリール基；ジ置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基、ジアミルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアラルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジキシリルアミノ基等のジアリールアミノ基)やアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、

アトキシ基)やアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基)やアルキル基やニトロ基やシアノ基やヒドロキシ基やアセチル基やハロゲンにより置換されてもよいベンジル基、フェニル基、フェニルプロピル基、フェニルアチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等のアラルキル基等を挙げることができる。

一般式(I)または(II)で示される構造単位の具体例としては次のようなものを挙げることができる。



本発明で使用するビニル重合体とは、一般式(I)または(II)で示される構造単位を1種もしくは2種以上含む重合体あるいは一般式(II)または(I)で示される構造単位を1種もしくは2種以上及び他の構造単位を1種もしくは2種以上含む共重合体である。

ここでいう他の構造単位としては、ビニル基を有し、かつ、重合反応を行なうことができるものであれば特に限定されない。これに該当するものとしては、例えば、ステレンおよびその誘導体、ビニルナフタレンおよびその誘導体、ビニルアンチオキシダントやその誘導体、アクリル酸、メタクリル酸系化合物アクリロニトリルおよびその誘導体、塩化ビニリデンおよびその誘導体、塩化ビニル、酢酸ビニル、フマル酸、マレイン酸系化合物。

一般式(II)または(I)で示される構造単位と他の構造単位との組合は、1:5~1:0.5の範囲が好ましい。ビニル重合体の製造方法としては、

(1) N-エチル-3-ビニルカルバゾール-1-カルボキシアルdehyド-ジフェニルヒドラン、  
N-エチル-3-ビニルカルバゾール-1-カルボキシアルdehyド-メチルフェニルヒドラン、

ジテアゾイル)ヒドラン等のヒドランと反応をさせる。

(2) N-ビニルカルバゾール、N-エチル-3-ビニル-カルバゾール、

N-メチル-3-ビニルカルバゾール等の母核のみを有したモノマーを溶液重合等の重合方法により重合を行い、ついでフリーテルクラフトアシル化反応に代わられる親電子付加アシル化反応を行なわせた後、ヒドランと反応させる。等の方法を挙げることができる。

また、ビニル重合体を他のモノマーとの共重合体は、(1)~(3)で示したモノマー及び前述したステレン、アクリル酸等のモノマーを通常の重合方法により共重合させた後、(1)~(3)の方法に従つて更に反応を行うことにより得ることができる。

このようにして得られたビニル重合体を使用して、電荷輸送層を形成する場合、このビニル重合体は1種あるいは2種以上の混合系で使用することができる。また、このビニル化合物に、高分子化合物を添加して、混合物としたものも、使用す

N-エチル-3-ビニルカルバゾール-1-カルボキシアルdehyド-1-ベンゾテアゾールメチルヒドラン、  
N-ビニルカルバゾール-3-カルボキシアルdehyド-1-ベンゾテアゾールメチルヒドラン、  
N-ビニルカルバゾール-3-カルボキシアルdehyド-ジフェニルヒドラン、  
N-ビニルカルバゾール-3-カルボキシアルdehyド-メチルフェニルヒドラン

等のヒドラン基を有するモノマーを溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のラジカル重合反応あるいはカチオン重合反応により重合する。

(2) N-エチル-3-ビニル-カルバゾール-1-カルボキシアルdehyドあるいはそのアセタール体もしくはジテオアセタール体等の未保護或いは保護したカルミル基、カルボニル基又は、極にホルミル基、カルボニル基に変換可能な官能基を有したモノマーを溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のラジカル重合あるいはカチオン重合の方法により重合し、ついでジフェニルヒドラン、メチルフェニルヒドラン、1-メチル-1-(1-ベン

ジテアゾイル)ヒドラン等のヒドランと反応をさせる。

この場合の高分子化合物としては、例えば、ポリカーボネイト、ポリエスチルカーボネイト、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ステレン-アクリル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フニノキシ樹脂、ポリアリレートおよびアルキド樹脂等の既知の電子写真感光体用結合剤材料等を挙げることができる。これらの高分子化合物の配合量は、上記一般式の化合物1當量に対し、0.1~5當量部の範囲で使用することが好ましい。

電荷輸送層の形成方法としては、ビニル重合体を適当な有機溶媒に溶解もしくは分散させた溶液を、電荷発生層あるいは導電性支持体上に塗布した後、乾燥する方法を使用することができる。ここで使用する有機溶媒としては、脂肪族塩素系、芳香族塩化水素、芳香族塩素系、エーテル系、エスチル系、ケトン系等の有機溶媒を挙げることができる。また、塗布法としては、通常使用される

方法、例えば、スピンドルコーティング法、引上げ法、ローラ塗布法、ドクターブレード塗布法等を使用することができる。

電荷輸送層の厚みは、通常、5～100μm程度とすることが好ましく、且つ、電荷発生層と電荷輸送層の合計の厚みは100μm以下であることが好ましい。合計の厚さが100μmを越えると、形成された被膜の可塑性及び光感度が低下するからである。

#### 〔発明の実施例〕

##### 実施例1～6

アルミニウムが蒸着されたポリエチレンテレフタレート切替体を導電性支持体として使用して、そのアルミニウムが蒸着されている面に表に示すよう電荷発生物質を蒸着法又は塗布法により積層させて表に示すような膜厚の電荷発生層を形成した。

次いで、表に示すとおり前述した一般式(1)または(2)で示される構造単位の具体例である(1)～(4)の中から選ばれた構造単位を含むビニル系合体を

ほとんど異常が認められず帯電能、光感度、残留電位等の変動が小さく耐疲労特性に優れていることが判明した。

##### 比較例1～2

表に示すとおりの電荷発生物質、電荷輸送物質、あるいは電荷輸送物質と高分子化合物との混合物を用いた他は、実施例と同様にして電子写真感光体を作成した。

この電子写真感光体の帯電能、光感度、暗減率、残留電位を測定して表に示した。

この電子写真感光体を、熱、オゾン等発生環境下で、帯電、露光を10,000回反復したところ、帯電能、光感度、残留電位等の変動が認められ耐疲労特性が実施例と比較して劣っていた。

#### 〔発明の効果〕

以上、実施例の結果から明らかにように、本発明の電子写真感光体は、暗減率が少なく、帯電能が大きく優れた帯電特性を有すると共に、半減露光量が少なく優れた光感度特性を有するものである。又、本発明の電子写真感光体は、光、熱、

製造した。このビニル系合体は表に示すそれぞれの化合物をトルエンに溶解させた後、アゾビ・スイソブチロニトリル(AIBN)を加え、約50℃で約5時間重合させて得た。

このビニル系合体、あるいはこれら表に示した高分子化合物との混合物をメチルエチルケトンに溶解せしめて調製した溶液を引き上げ法で塗布し、90℃で24時間乾燥させて表に示すとおりの膜厚の電荷輸送層を形成することにより、本発明の電子写真感光体を得た。

このようにして得られた電子写真感光体の帯電能(帯電させたときの感光体表面電位の初期値)と光感度(表面電位の初期値が1/2に減衰するのに必要な露光量)を測定して、その結果を表に示した。また、電子写真感光体の暗減率(暗中ににおける感光体表面電位の減衰率)及び残留電位(露光により表面電位減衰が急激に遅くなるところ)は表に示す如き結果となつた。

この電子写真感光体を、熱、オゾン等発生環境下で、帯電、露光を10,000回反復したところ、

オゾンに対して安定性を有し、長時間の使用に際しても安定した帯電特性、光感度特性及び残留電位特性を保持するものであり、優れた耐久性を有するものである。

	電荷発生層			電荷輸送層			感光特性		
	電荷発生物質	作成法	膜厚	電荷輸送物質	高分子化合物	膜厚(μ)	寄電能(V)	光感度(luxsec)	
実施例1	鋼フタロシアニン	蒸着	2000Å	化合物 00		15	1500	3.1	
〃2	〃	塗布	2.5μ	化合物 00	ポリカーボネイト	12	1700	3.0	
〃3	クロルダイシアヌル	塗布	0.5μ	化合物 (9)		17	1800	1.7	
〃4	〃	塗布	0.4μ	化合物 00		15	1500	2.0	
〃5	スレンブリリアント マレング	塗布	1.8μ	化合物 02	フェノキシ樹脂	14	1600	3.4	
〃6	アルミクロルフタロ シアニン	蒸着	1000Å	化合物 (9)	ポリアリレート	17	1700	1.8	
比較例1	アルミクロルフタロ シアニン	蒸着	1500Å	1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノ ステリル)-5-(p-ジエチルアミノ フェニル)-2-ヒドロシリル	フェノキシ樹脂	11	1000	8.4	
〃2	鋼フタロシアニン	蒸着	2200Å	〃		12	1100	13.5	